

(19) Patent Office of Japan (JP)(11) Publication of Patent Application: Showa 50-25608

(43) Publication: Showa 50 (1975) 3.18

Int. CL. 5 ID Code Office Cont'l No. Japanese Classification

C 03 C 3/12 6730 41 20 (3) C12P
7417 41 21 A2

Verification request: Not requested

Number of pages (total of 5 pages)

(21) Filed Number: Application Showa 48-75645

(22) Filed Date: Showa 48 (1973) 7.6

(71) Patent Assignee: (Toho) Research Institute Iron and Steel

JP 50-25608

[Note: Very poor copy of the original. Names, addresses, company names and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified by a numeral prefix or a general form of plurality suffix.]

Description of the Invention**1. Name of the Invention****Manufacturing Method for High Melt Point Glass Body****2. Scope of the Claims**

Manufacturing method for the preparation of high melt point glass body characterized by the fact that a sintered body from a mixed material that is an Al₂O₃ – Ln₂O₃ system (where Ln represents rare earth metal element and yttrium element), which is difficult to form a glass state, and which is formed as relative to the fine powder material of α-Al₂O₃, one type or two or more types of any Ln₂O₃ fine powder materials, are added, is heated at a temperature of approximately 2500°C or higher, and preferably at a temperature of 3000°C or higher using an arc plasma flame, and it is melted, and this is then rapidly cooled and a transparent to visible light beam ceramics glass body is obtained continuously.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention is an invention about a large scale manufacturing method where a high melting point oxide material, which is difficult to form a glass state, and its system, are melted by using an arc plasma flame and this material is supplied in the gap between cooling rolls that are rotating at a high speed, and it is rapidly cooled and it becomes a material in a glass state, and a ceramic glass body that is transparent to visible light is obtained.

Among the many oxide compounds, as it is well known, as the components that easily form a glass state there are B₂O₃, SiO₂, GeO₂, P₂O₅, As₂O₅, etc. The present invention is an invention whereby relative to this, improves the rapid cooling methods used according to the previous technology relative to the oxide compounds and their systems, which are difficult to form a glass state, like for example, Al₂O₃ – Ln₂O₃ (where Ln represents rare earth metal element and yttrium element), and it uses an arc plasma flame and an impact quenching etc., high speed cooling method, and it realizes a new Al-Ln-O glass state.

Namely, it is an invention that suggests a manufacturing method for the preparation of a glass body from an Al₂O₃ – Ln₂O₃ system (where Ln represents rare earth metal

element and yttrium element), which has been said to be difficult to form a glass state according to the previous technology, and according to the present invention, first a sintered body which is formed as relative to the fine powder material of α -Al₂O₃, one type or two or more types of any Ln₂O₃ fine powder materials, are added, is heated at a temperature of approximately 2500°C or higher, and preferably at a temperature of 3000°C or higher using an arc plasma flame, and it is melted, and this is then rapidly cooled, for example by the method where it is supplied in the gap between cooling rolls rotating at a high speed, and a transparent to visible light beam ceramics glass body is obtained continuously.

Here below, an explanation will be provided relative to the manufacturing of Al₂O₃ - Ln₂O₃ system glass body.

Granulated below 325 mesh (45 microns), fine powder form, high melting point oxides of α -Al₂O₃ and Ln₂O₃ were mixed at different mole ratios, and sintered bodies with a cylindrical shape with dimensions of 3 mm diameter x 30 mm, were formed. This sintered bodies were placed in a chuck and their edges were melted by a two stand arc plasma flame and the molten material flowed in the gap between two rotating at a high speed rollers of an inner part cooling device and by that it was possible to produce a transparent to the visible light experimental material with a thickness of approximately 1 micron and a diameter of approximately 50 mm. Regarding the mole ratio of the α -Al₂O₃ and the Ln₂O₃ in this case, it is preferred that the ratio of the Ln₂O₃ relative to 1 mole of α -Al₂O₃ be within the range of 0.1 ~ 10 moles. Naturally, when both materials are used individually a glass body is not obtained. The fact whether or not the obtained by this method experimental material is a glass material was studied by using a polarized light microscope, an X-Ray diffraction and an electron microscope. According to the method using a polarized light microscope, the experimental material was placed in the space between orthogonal Nicol and an orthoscopic observation was conducted. For the experimental material, even if the stage was rotated, a change in the image contrast was not observed. Then, for the X-ray diffraction image and for the electron beam diffraction image, only a halo image was observed. In the viewing field by the electron microscope there was no intervening material observed. In Figure 1 the electron beam diffraction image (Figure 1 - 1) of the experimental material from the Al-Ln-O system and its planar viewing field image (Figure 1 - 2), are presented. The phenomenon of crystallization of the Al-Ln-O system experimental material by subjecting it to a thermal treatment at a temperature of 1000°C for different number of hours was studied by using X-ray diffraction. The results from that are shown in Figure 2. From the above-described observations it is possible to determine that the experimental material obtained by using the above-described equipment is a glass material. Regarding such glass material, it is possible to obtain various compositions of the Al-Ln-O system, and the elements that are represented by the above described Ln are La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Y. Regarding the produced glass material, it is transparent relative to visible light, and also, regarding the Ln element, usually, the elements that are present in a third valency are stable, however, among the Al-Ln-O glass materials, the materials where Ln is Sm, Eu and Yb and these elements are present in a bivalent state, it is

considered that a coloration is developed. In Figure 3 the obtained glass material is presented.

The coloration of the obtained Ln-Al-O system glass is according to the described here below.

<u>Ln-Al-O</u>	<u>Color</u>
La-Al-O	colorless
Ce-Al-O	colorless
Pr-Al-O	pale green color
Nd-Al-O	pale blue color
Sm-Al-O	brown color
Eu-Al-O	pale yellow color
Gd-Al-O	colorless
Tb-Al-O	colorless
Dy-Al-O	colorless
Ho-Al-O	colorless
Er-Al-O	pale orange color
Tm-Al-O	colorless
Yb-Al-O	pale brown color
Lu-Al-O	colorless
Y-Al-O	colorless

Regarding the glass materials that is obtained by using the above described glass material manufacturing installation, and using an oxide material or its system that are difficult to form a glass state irrespective of the type of the used Al-Ln-O system, it is anticipated that they are materials that have properties that are different from those of the glass materials obtained according to the previous technology from glass, B₂O₃, SiO₂, etc., and it is considered that from the standpoint of the optical, electric and magnetic properties, they are materials that can play an extremely important role in the different aspects of the electronic memory related technologies and also in other processing technologies.

Practical Examples

The manufacturing of high melting point ceramic glass materials uses the equipment presented according to Figure 4. Here below an explanation will be provided by using the figure.

In the figure, 1 represents a chuck whereby in order to produce the glass material, the sintered body experimental material can be moved in the up and down direction within the diagram. Also, in the figure, 2 represents the sintered rod. The material used in order to obtain the glass material, is a material where less than 325 mesh dispersity, fine powder form α -Al₂O₃ and Ln₂O₃, for example, La₂O₃, powder are weighed at the

corresponding mole ratio, and after that these are well mixed and combined by using a mixing device, and this material is press molded in a cylindrical shape with dimensions of 3 mm diameter x 50 mm, and this cylinder shape material is sintered at a temperature of approximately 1000°C for a period of 20 hours in an air atmosphere. The cylinder shaped sintered material body 2 is grasped by the chuck 1 so that, as shown according to the presented in Figure 1, its front end is introduced into an arc plasma flame. 3 represents argon arc plasma flame (with a temperature of at or above approximately 3000°C), and it is at a temperature of approximately 2500°C or above, and preferably, it is at or above approximately 3000°C. 4 represents the arc plasma nozzle, 5 represents the roller where the inner part is cooled by water, and that rotates at 1000 rpm or higher, and where by the motion in the left and right direction, it is possible to adjust the thickness of the glass material. The molten material obtained from the sintered body enters in the gap between the two rollers that are rotating at a speed of approximately 1000 rpm, and from the rollers, a transparent glass material with a thickness of approximately 1 micron, is obtained. The obtained glass material has a diameter in the range of 50 ~ 100 mm. Moreover, the details of the cooling part are shown in Figure 5. 6 (in Figure 4) represents the experimental material controlling device, 7 represents the produced glass material. This glass material is collected in the receptacle tray 8.

In Figure 5, 9 represents the motor used for the rotation, 10 represents the entrance in the cooling part where the cooling part used cooling water is transported, 11 represents its exit opening. The cooling water enters through the above described opening 10 close to the roller inside part separation wall 12 and it cools the roller surface. The water that has a somewhat higher temperature is directed to exit through the exit opening 11 by 13, which is close to the axis part.

Moreover, in Figure 6, a schematic diagram is shown of the essential parts of the device generating the above described argon arc plasma. If we are to provide a simple description, through the protection gas nozzle 14, as a protective gas 15, for example, a mixed gas containing 93 volume % Ar and 7 volume % H₂ is used. 16 represents the melt injection head, 17 represents the cooling water, 18 represents the plasma gas (Ar), 19 represents the a tungsten electrode (- electrode), 20 represents a high frequency wave, 21 represents the electric source for the pilot arc, 23 represents the electric source for the melt injection arc. 23 represents a switch, 24 represents an arc plasma flame, 25 represents a (+electrode).

After that, the glass material that is obtained by using this equipment is presented in Figure 3.

In the case of this glass material, it can obtained from all rare earth type elements and yttrium element (Y) and also, it can obtained from almost all the mole ratios of the α-Al₂O₃ and Ln₂O₃, however, it is preferred that relative to 1 mole of the α-Al₂O₃, the amount of the Ln₂O₃ is within the range of 0.1 ~ 10 moles. The confirmation of the glass state of the material was conducted by using polarized light microscope, X ray diffraction and electron beam diffraction.

In the above described Figure 1, the electron beam diffraction pattern and the microscopic image of the glass material obtained as Al₂O₃: Ln₂O₃ = 6:1 are weighed, as a representative example of the Al-Ln-O system, are shown. For the electron microscope a manufactured by Nippon Denko Company, 200 kV microscope, was used. Regarding the electron beam diffraction image, it was projected at an acceleration electric potential of 150 kV, and it showed a typical halo image. The fact that this halo image was obtained indicates that the obtained experimental material is a glass material. Regarding the electron microscopic image, it is an image obtained by a bright viewing field image at a magnification of 62,000 times. From this image it is seen that there are no intervening materials present at all and this indicates that the obtained glass material is a microscopically good glass material. Then, by the observation through a polarized light microscope, it is confirmed that even when the experimental material is rotated, there is no change in the contrast at all, and this indicates that macroscopically also it is a good glass material. Also, in Figure 2, the results are shown from a measurement conducted by an X-ray diffractometer using CuK α relative to the manufactured glass material after it has been subjected to a thermal treatment for the time period as shown in the figure, and this studies the conditions of the crystallization.

As it has been described here above, according to the present invention it is possible to suggest a manufacturing method for the preparation of high melt point glass body characterized by the fact that a sintered body from a mixed material that is an Al₂O₃ - Ln₂O₃ system (where Ln represents rare earth metal element and yttrium element), which is difficult to form a glass state, and which is formed as relative to the fine powder material of α -Al₂O₃, one type or two or more types of any Ln₂O₃ fine powder materials, are added, is heated at a temperature of approximately 2500°C or higher, and preferably at a temperature of 3000°C or higher using an arc plasma flame, and it is melted, and this is then rapidly cooled by using for example a method where this molten material is rapidly cooled in the space between rotating at a high speed cooling rollers and a transparent to visible light beam ceramics glass body is obtained continuously.

Here above, mainly, a practical example was described where La₂O₃ was used as the Ln₂O₃, and also, as the rapid cooling method for the material that has been melted by the argon arc plasma, water cooled type, high-speed rotating rollers were used, however, after this, as other practical example, there is the example where Nd₂O₃ was used as the Ln₂O₃, and where for the rapid cooling method, the equipment shown according to Figure 7, that has a structure formed from a water cooled piston 26 and an anvil 27, was used.

Regarding the α -Al₂O₃ and Nd₂O₃ that are used as the material, they are both materials where the purity level is at least 99.9 % or higher, and also, they are materials that are in a fine powder form. The mole ratio of both materials, namely, α -Al₂O₃:Nd₂O₃ = x : 1, where x was within the range of 1 and 10. Both materials were well pulverized, mixed and combined, and they were subjected to an elevated pressure of 4 ton/cm², and pellets with a thickness of 1 mm and a diameter of 5 mm, were formed. These pellets were sintered in an air atmosphere at a temperature of 1000°C for a period of 5 hours. The pellets 28 of this sintered experimental material were placed inside a manufactured from

Cu piston, as shown according to Figure 7, and they were melted by the plasma flame 25 until the experimental material formed a spherical shape. While heating by using the plasma flame 25, the water cooled by the cooling water 30 piston 26 and the manufactured from copper anvil 27 are operated by the spring 31 and the electro-magnet (not shown in the figure), and the molten material is enclosed in the space between the two and it is rapidly cooled. Moreover, in this case, the above described plasma flame 25 is discharged from the plasma torch 32.

Regarding the produced glass material, at a diameter of approximately 5 mm and a thickness of approximately 1 micron, it is a material that is transparent to visible light beam. The glass material obtained from the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Nd}_2\text{O}_3 = 6 : 1$ experimental material was subjected to an orthoscopic observation by the polarized light microscopic method, in the space between orthogonal Nicol, and the same way as in the above described practical example, even if the stage was rotated, there was no change in the image contrast. Then, through the X ray diffraction pattern, and the electron beam diffraction image, only a halo pattern was observed. Then, when using an electron microscope, in the bright viewing field image there were no intervening materials observed. Figure 8 is a diagram presenting the results from the X ray diffraction studies of the crystallization phenomenon in the case when the above described Al-Nd-O system experimental material was annealed at a temperature of 1000°C for different number of hours (CuK α radiation, (using Ni filter), pulse height analysis).

From the above described it is confirmed that the isotropic properties possessing materials that are obtained from the $6\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3$ obtained from each of the above described experimental materials, are glass materials.

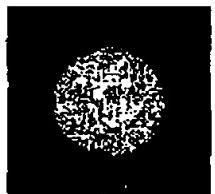
4. Brief Explanation of the Figures

Figure 1-1 represents the electron beam diffraction pattern (150 kV) of the Al-La-O type glass material; Figure 1-2 represents its bright viewing field pattern (x 62500); Figure 2 represents the results from the measurement of the crystallization of the Al-La-O type glass by the X ray diffraction method. Figure 3 represents a photograph of a thin piece of the Al-Ln-O type glass material. Figure 4 represents the glass material manufacturing equipment according to the first practical example of the present invention. Figure 5 represents a front view diagram where one part of the inner part of the cooling roller 5 from Figure 4, has been cut open. Figure 6 represents a schematic diagram showing the essential parts of the argon arc plasma generating equipment according to the present invention. Figure 7 is a glass manufacturing equipment related to another practical implementation example according to the present invention. Figure 8 is a line chart diagram showing the results from the X ray diffraction measurements of the crystallization of the same Al-Nd-O type glass.

- 1.....chuck for the sintered body of the experimental material,
- 2.....sintered rod, 3.....argon arc plasma flame,
- 4.....arc plasma nozzle, 5.....cooling roller,
- 6.....experimental material controlling device,

- 7.....synthesized glass material, 8.....glass material
receptacle tray, 9.....motor, 10.....cooling water entrance
opening, 11.....cooling water exit opening,
12.....inner part perimeter vicinity, 13.....inner part
axis vicinity, 14.....protective gas nozzle,
15.....protective gas, 16.....discharge
head, 17.....cooling water, 18.....plasma gas (Ar),
19.....tungsten electrode (- electrode), 20.....high
frequency, 21.....electric source for the pilot arc,
22.....electric source for the melt radiation arc,
23.....switch, 24.....arc plasma flame,
25.....roller (+ electrode), 26.....piston,
27.....anvil, 28.....pellets, 29.....plasma flame,
30.....cooling water, 31.....spring,
32.....plasma torch.

第1圖-1

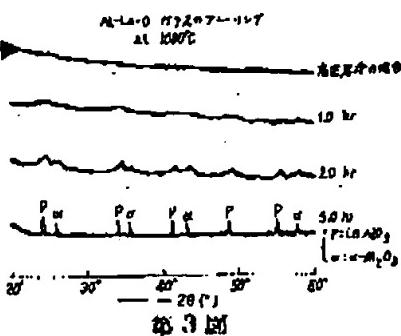


第1圖-2

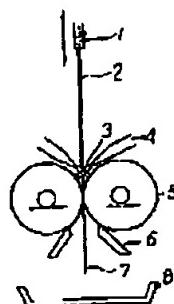


In the case of high frequency

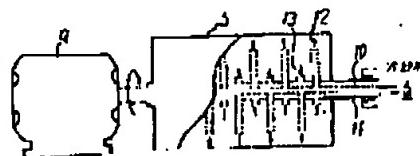
第2図



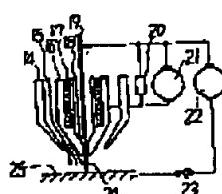
第4図



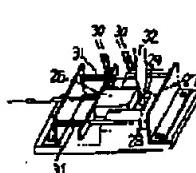
第5図



第6図



第7図



A. 開封者様の印跡
2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32.

B. 本件は外の知悉を、特許出願人または代理人の承認。

日本特許庁は、本件の特許権を大変に大事に扱う旨の旨を記載する。

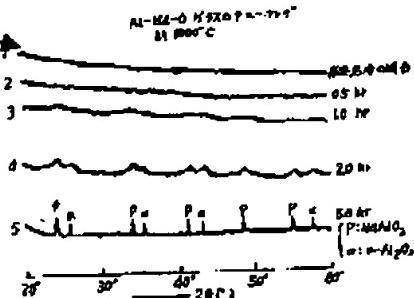
上
左
右
下

A. 開封者様の印跡
2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32.

B. 本件は外の知悉を、特許出願人または代理人の承認。
日本特許庁は、本件の特許権を大変に大事に扱う旨を記載する。

In the case of high frequency

第8図



5. Record of the Appended documents

(1) Description	1 copy
(2) Figures	1 copy
(3) Application copy	1 original
(4) Power of attorney	1 copy

6. Other than the above described invention authors, patent applicants or representatives**Patent Assignee: (Toho) Research Institute Iron and Steel***Translated by Albena Blagev ((651) 735-1461 (h), (651) 704-7946 (w))**12/07/04*

役入

審査請求

特許願

昭和四十年一月六日

特許庁長官 三 喜 春 大 閣

1. 発明の名称

ガラス状態
高融点セラミックのガラス体の製造方法

2. 発明者

高橋義典
東京工業大学大蔵町大蔵町 1-1-1

大 葉 国 使
(はやくし)

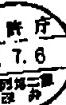
3. 特許出願人

高橋義典
東京工業大学大蔵町大蔵町 1-1-1
東京工業大学金属材料研究所長

代議者 竹 原 雄 二
(たけはら ゆうじ)

4. 代理人

竹原 雄二
東京都千代田区麹町3丁目8番4号
電話番号 100
西山ビルディング7階 丸括 (581) 2241号 (代表)
(5925) 氏名 カ国士 杉 村 晴 秀
(せんむら はるひで)



明細書

1. 発明の名称 高融点セラミックのガラス体
の製造方法

2. 特許請求の範囲

ガラス状態になりにくい $Al_2O_3-Zn_2O_3$ 系（但し Zn は錫土酸元素およびイットリウム元素を示す）の高融点酸化物において融點状 Al_2O_3 に対し Zn_2O_3 の何れか（又は 2 種以上から成る複合系）を加えて成る複合物の焼結体をアーチプラズマフレームにて約 3000 °C 以上好ましくは約 3000 °C 以上に加熱溶融せしめ、これを高速急冷せしめ可視光線にて透明なセラミックガラス体を連続的に得ることを特徴とする高融点セラミックのガラス体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガラス状態になりにくい高融点酸化物及びその系をアーチプラズマフレームにより燃焼し、之を高速回転する冷却ロール間に接触し、高速急冷してガラス状態にし、可視光線に対して透明なセラミックガラス体を大量に製造する方

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 50-25608

⑫ 公開日 昭 50,(1975) 3. 18

⑬ 特願昭 48-25608

⑭ 出願日 昭 48,(1973) 7. 6

審査請求 未請求 (全 5 頁)

庁内整理番号

6730 41
7417 41

⑮ 日本分類

2001C/29
21 A2

⑯ Int.CI²

C03C 3/12

便に附せるものである。

多くの酸化物の中でガラス状態になりやすい骨格成分は、周知のように SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 等である。本発明はこれに反してそれからガラス状態になり難いとされていた酸化物及びその系、例えば $Al_2O_3-Zn_2O_3$ 系（Zn は錫土酸元素およびイットリウム元素を示す）等、從来の急冷方法を破壊し、アーチプラズマフレームとインバクトターンティング等の高速急冷法を使用して、初めて $Al_2O_3-Zn_2O_3$ 系のガラス状態を説明しようとするものである。

すなわち、既往からガラス状態になりにくいと既せられていた $Al_2O_3-Zn_2O_3$ 系（ここでの Zn は錫土酸元素およびイットリウム元素を示す）のガラス体の製造方法を提供しようとすることであり、本説明では先づ、融点状 Al_2O_3 に対し Zn_2O_3 の何れか（又は 2 種以上の複合系）を加えてなる混合物の焼結体をアーチプラズマフレームにて約 3000 °C 以上好ましくは約 3000 °C 以上に加熱溶融せしめ、これを例えば高速回転冷却ロールにて

熱浴せしめる如き高速電界方法によつて熱浴せしめ、可視光線にて透明なセラミックガラス体を得られるようだしたものである。

以下 $Al_2O_3 - La_2O_3$ 系のガラス体調査に関する説明を行なう。

325 メッシュ (NPS) 以下の粒度にした焼結状高融点酸化物 Al_2O_3 及び La_2O_3 を各所のセル比で混合し、 $4 \times 4 \times 4$ の円柱状の焼結体にした。この焼結体をチャックで用ひし、その先端を 2 台のアーカプラズマフレームで溶解し、溶解炉を内蔵冷却装置のついた高速回転している 2 台のローラーの間に通じしむことによつて約 1/2 の融さを有し直徑約 1/4 の可視光線に対して透明な試料を作成することができた。この場合の Al -アルミニウム (Al_2O_3) と La_2O_3 のセル比は、 Al_2O_3 / セル比に対し La_2O_3 0.1 ~ 10 セルが好適である。勿論両者の純度の卓録ではガラス体は得られていない。このようにして得られた試料がガラス体であるかどうかは偏光顯微鏡、X 線・回折及び電子顕微鏡によつて調べた。偏光顯微鏡を用いる方法では直交

クロス間に試料を置き、オルソスコープ観察を行なつた。試料のかいてあるステージを回転しても後のコントラストに変化は觀察されなかつた。さらに電子線回折像、電子線回折像ではハロー現象しか觀察できなかつた。電子線顕微鏡による明闇野像では介在物は觀察されなかつた。第 1 図に Al - La -O 系における試料の電子線回折像 (第 1 図-1) 及びその回折野像 (第 1 図-2) を示す。 Al - La -O 系の試料を 1000 °C でいろいろな時間熱処理することによつて結晶化する現象を X 線回折で調べた。その結果を第 2 図に示す。以上の結果より上記の組合せで得られた試料はガラス体であることが何足りた。このようなガラス体は Al - La -O 系のあらゆる組成のところで得られた。前記 1 図で示す元素は La 、 O 、 Pr 、 Yt 、 Tb 、 Ba 、 Eu 、 Gd 、 Td 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tb 、 Td 、 Lu 及び Y である。作成したガラス体は可視光線に対して透明であり、又如元素は一般には 2 値で存在するのが定であるが Al - La -O 系ガラス体の中で La が 8B、即ち及びそれではそれらの元素が 2 値で存在している。

と思われる色彩を量している。第 3 図に得られたガラス体を示す。

得られた Al - La -O 系の透明なガラスの色相は次の如くであつた。

La - Al -O	色
La - Al -O	無色
De - Al -O	無色
Pr - Al -O	薄い緑色
Yt - Al -O	薄い青色
Ba - Al -O	桃色
Eu - Al -O	淡褐色
Gd - Al -O	無色
Tb - Al -O	無色
Dy - Al -O	無色
Ho - Al -O	無色
Er - Al -O	薄い桃色
Tm - Al -O	無色
Tb - Al -O	薄い褐色
Lu - Al -O	無色
Y - Al -O	無色

上記のガラス体調査装置を使用して Al - La -O 系のみならずガラス状態になり難い酸化物及びその系において得られるガラス体は通常のガラス、 B_2O_3 、 SiO_2 等の系よりなるガラスとは異をつた性質を持つことが予想され、光学的、気流的、強烈的性質の立場から記憶電子顕微鏡の他工芸的に各方面で非常に役立つものと思われる。

実験例

本研究セラミックのガラス体調査は図 1 図に示す装置を使用する。以下図面を用いて説明を行なう。

1 はガラス体を作成する為の焼結体試料チャックで図中で上下に動作できる。2 は焼結爐を示す。ガラス体を得る為の試料杯、3 はメッシュ以下に粒度にした焼結状 Al -アルミニウムと La_2O_3 例えば La_2O_3 の粉末を適当なセル比に秤量した後、焼結爐でよく混和し $4 \times 4 \times 4$ の円柱状にプレス成形した。この円柱状物質を約 1000 °C で 10 分間大気中で焼結したものである。円柱状焼結体 4 を図 1 図に示すようなチャック 1 に挿み、先端がアルゴンアーキ

ターラズマフレームの中に入るように設置する。
1はアルゴンアーケープラズマフレーム（約2000°C
以上の温度）を示し、約2500°C以上、好ましくは
約3000°C以上である。
2はアーケープラズマノズ
ルを示す、3は水で内部冷却してあるローラーを示
し、1000 rpm以上で回転し、左右に移動すること
によってガラス体の厚さを調整できる。鏡面体が
導入した時間約1000 rpmの速度で回転している
時のローラーの傾きによりローラーから離れた
厚さを持つ透明なガラス体が得られた。得られた
ガラス体は直角約45°～100°の大ささを有し
ている。

なお、冷却水の詳細については図を因に示す。
4は試料のかきとり器を示し、5は作成したガラス
体を示す。これをガラス体の形状によつて受け
る。

図2の6は回転冷却用モーターを示し、7は
冷却部分に冷却水供給冷却水を送る入口を、8は
その出口を示す。冷却水は前記入口7から入りロ
ーラー内部の周囲近く12に入りローラー表面を周回

前記第1回にはAl-Li-O系の典型的な例として
 $Al_2O_3 : Li_2O = 4 : 1$ に秤量して得られたガラ
ス体の電子線回折図および相図が示してある。
使用した電子線回折装置は日本電子社製の300 kVの
ものである。電子線回折装置は加速電圧130 kVで
操作し、典型的なハロー像を示している。このハ
ロー像から得られた試料がガラス体であることを
示している。電子線回折装置は明視野像で62,500
枚のものである。この像からこのガラス体には全
く介在物が存在せず典型的な良質のガラス体であ
ることを示している。さらに電子線回折による観
察で試料を回転してもコントラストが全く
ないことから巨視的にも良質のガラス体であるこ
とを示している。また、図2回には、調節したガ
ラス体を照らすよう午時試験熱遮光した後、100倍
鏡による又はダイファクトメータによつて測定し
た結果であり、納晶化の様子を調べたものである。

以上述べたように、本発明によれば、ガラス状
態になりにくい $Al_2O_3 - Li_2O$ 系（但しことは純土
蔵元素およびイフトリウム元素（Y）を示す）の

特開昭50-25608(3)
す。若干過度の上つた水を給湯の近く13から出
口11へ出す。

なお、第2回は前記のアルゴンアーケープラズマ
発光装置の実際の模式的を示す。簡単に説明する
と、1は保護ガスノズルで、保護ガスはとしては、
例えば、Ar 93%質量、H₂ 7%质量の混合ガス
を使用する。14は溶射ヘッドであり、15はその内
部の冷却水である。16はアーチガス（Ar）、17はタン
クステン電極（一端極）、18は高周波、19がバイロ
ウトアーケーのための用意、20が溶射アーケーのため
のローラーを示す。21はスイッチ、22はアーケープラ
ズマフレーム、23はローラー（+電極）を示す。

次にこの装置を用いて得られたガラス体の性質
を因に示してある。

このガラス体は純土蔵元素のすべておよびイオ
トリウム元素（Y）で構成され、また Al_2O_3 と
 Li_2O の殆んどすべてのモル比のところで得られ、
好ましくは Al_2O_3 / モルに対し Li_2O 0.1～10
モルである。ガラス体であることとの同定は偏光光
学検査、X線回折、電子線回折によつて行なつた。

高融点酸化物において微弱状 Al_2O_3 に対し Li_2O
の何れか1mol又は2mol以上から成る微弱率を併せて
成る混合物の鏡面体をアーケープラズマフレーム
にて約2500°C以上好ましくは約3000°C以上に加
熱溶解せしめ、これを高周波冷却ローラー間にて
冷却せしめる等の急冷方法を用いることによつて、
可視光線にて透明なセラミックガラス体を確
認的に得る高融点セラミックのガラス体の新規
方法を提供することができる。

以上主として Al_2O_3 として Li_2O を取り上げ、
かつアルゴンアーケープラズマによる溶融体の急冷
方法として、水冷式高速回転ローラーを採用した
実験について述べたが、次にさらに他の新規物
として Li_2O として Na_2O を用い、急冷方法とし
て第7回に示す如き水冷されたピストン等とかな
ど（アンビル）等とから構成された装置を採用
した。

材料として用いる Al_2O_3 および Na_2O は純度
純度として99.9%以上のものであり、また微弱
率を用いる。両者のモル比、すなわち Al_2O_3 :

図6,0₃-x : 1 号はノンガラスの範囲にある。内容をよく熱め温合し $100^{\circ}\text{C}/\text{min}^2$ で加温し、厚さ1mm程度のペレットを成形する。このペレットを空気中にて 1000°C で 1 時間烧却する。この焼却された試料のペレットは図 7 図に示す如きのピストン部の中に置き、試料が難燃になるまでアラズマフレームがによって加熱される。アラズマフレームがによって加熱されながら冷却水が上部へ水がされるピストン部と併せてかたじけ(アンビル)刃とスプリングリと衝撃石(図示せず)で作られ、両者の間に挟んで冷卻試料を急速に冷却せらる。なお、この場合前記アラズマフレームはアラズマトーチから放出される。

生成したガラス体は直徑約 1m、厚さ約 1mm で可視光線で透明である。Al₂O₃ : SiO₂ = 6 : 1 の試料について得られたガラス体を偏光顯微鏡の方法で直交偏光間にオルソスコープ観察を行つた時、前記実施例におけると同じステージを回転しても他のコントラストに変化はなかつた。さらにエラストомер、電子顕微鏡ではハロー像しか

示さず原因である。

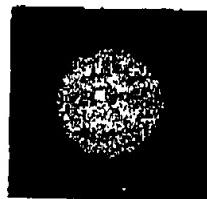
1...塊状体試料チャック、2...鏡筒環、3...アルゴンアーケタラズマフレーム、4...アーケタラズマノズル、5...冷却ローラ、6...試料かきとり盤、7...生産ガラス体、8...ガラス体受台、9...モーター、10...冷却水入口、11...冷却水出口、12...内周筒附近、13...内部軸附近、14...保護ガスノズル、15...保護ガス、16...照射ヘッド、17...冷却水、18...ラズマガス(Ar)、19...タンクステン電極(抵抗)、20...高周波、21...バイロットアーケタのための電源、22...肩射アーケタのための電源、23...スイッチ、24...アーケタラズマフレーム、25...ローラ(+電極)、26...ピストン、27...かたじけ(アンビル)、28...ペレット、29...アラズマフレーム、30...冷却水、31...スプリング、32...ラズマトーチ。

特許 第50-25608(4)
説明できなかつた。さらに電子顕微鏡による明視野像では介在物は説明されなかつた。第 1 図は前記の Al-Be-O 系の試料ガラス体を 1000°C で 1 時間アニーリングすることによつて結晶化する異象を X 線回折で調べた結果である(0.02μ の時(0.1 ワイドナー)使用、パルスの長さの分析)。以上の各試料から Al₂O₃ + Be₂O₃ から得られた各物理的性質はガラス体であることが同定された。

4 図面の圖解と明確

第 1 図 - 1 は Al-Be-O 系ガラス体の電子顕微鏡像(100 KV)、第 1 図 - 2 はその明視野像(×62500)、第 2 図は Al-Be-O 系ガラスの結晶化の X 線回折法による検定結果、第 3 図は Al-Be-O 系ガラスの薄片の写真、第 4 図は本発明の一実施例に係るガラス体製造装置、第 5 図は第 4 図の局部ローラーの内部を一部削除して示す正図面、第 6 図は不発明に係るアルゴンアーケタラズマ発生装置の局部を示す模式図、第 7 図は本発明の他の実施例に係るガラス体製造装置、第 8 図は同じく Al-Be-O 系ガラスの結晶化の X 線回折法による検定結果

第 1 図 - 1

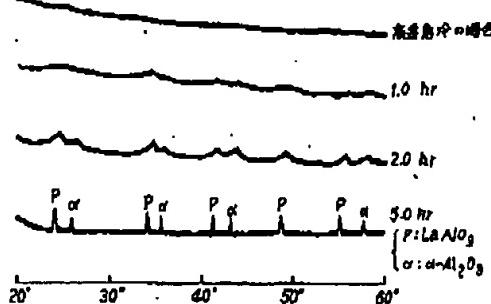


第 1 図 - 2



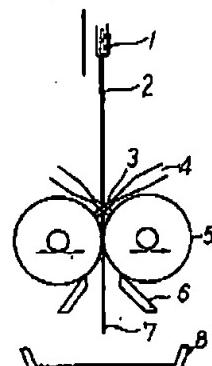
特許 A250-25608(5)

第2図

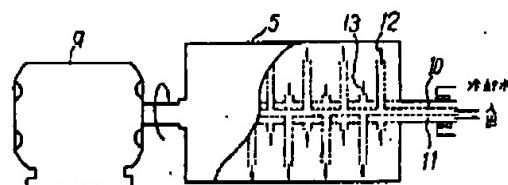
Al-La-O ハイドロゲーナー・ワレグ
at 1000°C

第3図

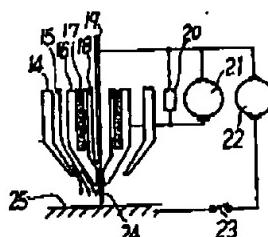
第4図



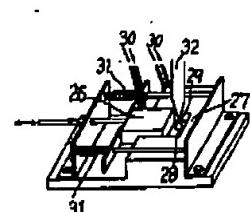
第5図



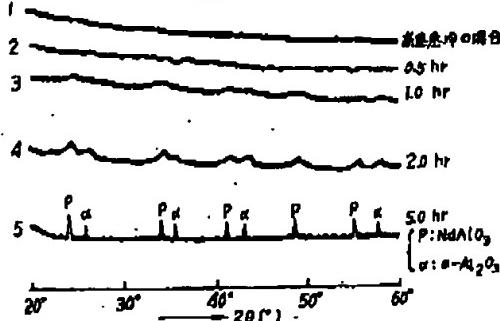
第6図



第7図



第8図

Al-Nd-O ハイドロゲーナー・ワレグ
at 1000°C

5. 著者登録の目録

- ① 朝 崇 齋 1 通
- ② 朝 崇 齋 1 通
- ③ 朝 崇 齋 1 通
- ④ 朝 崇 齋 1 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

- ① 朝 崇 齋

〒107-0052 東京都千代田区麹町一丁目二番四号
内閣府大臣 調査課
内閣府大臣 調査課
内閣府大臣 調査課
内閣府大臣 調査課

上
火
門
トヤ
セイ
内閣府大臣 調査課
内閣府大臣 調査課
内閣府大臣 調査課
内閣府大臣 調査課

内閣府大臣 調査課
内閣府大臣 調査課
内閣府大臣 調査課
内閣府大臣 調査課